

Original document

# USE OF ORGANICALLY MODIFIED METAL PARTICLE FOR TREATMENT OF HUMAN KERATIN FIBER

Publication number: JP2003300844

Publication date: 2003-10-21

Inventor: VIC GABIN; LIVOREIL AUDE; GIROUD FRANCK

Applicant: OREAL

Classification:




- international: *A61K8/00; A61K8/04; A61K8/11; A61K8/19; A61K8/26; A61K8/29; A61K8/46; A61Q5/00; A61Q5/10; A61Q5/12; A61Q17/04; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/11; A61K8/19; A61K8/30; A61Q5/00; A61Q5/10; A61Q5/12; A61Q17/04; (IPC1-7): A61K7/13*

- european:

Application number: JP20030104224 20030408

Priority number(s): FR20020004354 20020408

Also published as:

 EP1352634 (A1)  
 FR2838052 (A1)  
 CN1494894 (A)

## Abstract of JP2003300844

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide organically modified metal particles for treatment of human keratin fibers.

**SOLUTION:** This invention comprises the use of a suspension of the subject particles on the surface of a metallic nanoparticle obtained by organically modifying a monolayer which is formed by self-agglomeration of an organic sulfur compound for dyeing and/or treating human keratin fibers, a method for dyeing and/or treating the human keratin fibers by applying the suspension to the keratin fibers, and a cosmetic composition used for performing the use and the method. By using the nanoparticle which has an organic group on its surface, remaining of the nanoparticle on the surfaces of human keratin fibers, especially on those of hairs is increased, and as a result, when using such a cosmetic, its action is sustained even after shampoo treatment of several times.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-300844  
(P2003-300844A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003. 10. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
A 6 1 K 7/13		A 6 1 K 7/13	4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-104224(P2003-104224)  
(22) 出願日 平成15年4月8日 (2003. 4. 8)  
(31) 優先権主張番号 0 2 0 4 3 5 4  
(32) 優先日 平成14年4月8日 (2002. 4. 8)  
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 392006020  
ロレアル  
LOREAL  
フランス国パリ75008、リユー・ロアイヤ  
ル 14番  
(72) 発明者 ヴィク ガバン  
フランス 60200 コンピエーニュ リュ  
ー ラス エ ダヌーブ 12  
(74) 代理人 100059959  
弁理士 中村 稔 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機変性した金属粒子のヒトのケラチン繊維の処置への使用

(57) 【要約】

【課題】 ヒトのケラチン繊維を処置するための有機変性した金属粒子を提供すること。

【解決手段】 本発明は、ヒトのケラチン繊維を染色及び／又は処置するための、有機硫黄化合物の自己集合した単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該粒子の懸濁物の使用、これらの懸濁物をケラチン繊維に適用することを含むヒトのケラチン繊維を染色し及び／又は処置する方法、及びこれらの方法を実施するために使用する化粧組成物に関する。有機変性したナノ粒子、すなわちその表面に有機基を有するナノ粒子を使用することにより、ヒトのケラチン繊維、特に毛髪の表面において金属ナノ粒子の残留が增強され、その結果数回のシャンプー処置の後でもその化粧品の作用が持続される。

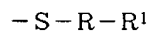
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒトのケラチン繊維を染色し及び／又は処置するための、化粧品として受容可能な媒体中における、有機硫黄化合物の自己集合した単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該粒子の懸濁物の使用。

【請求項2】 ケラチン繊維の光沢を改良し、ケラチン繊維の成形を容易にし、太陽光からケラチン繊維を保護し及び／又はケラチン繊維をコンディショニングするための、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 化粧品として受容可能な媒体中の有機硫黄化合物の自己集合した単層を粒子の表面に有する有機変性した金属ナノ粒子の懸濁物をケラチン繊維に適用することを含む、ヒトのケラチン繊維の染色及び／又は処置方法。

【請求項4】 ナノ粒子の表面に固定される有機硫黄化合物の残基が以下の式に対応することを特徴とする、請求項3に記載の方法



式中、

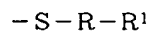
Rは以下から選択するスペーサーの腕を表し：直鎖又は分岐した又は環状の、飽和又は不飽和のC<sub>1-100</sub>の2価の炭素をベースとする鎖、ここで鎖はヘテロ原子で任意に中断されていてもよく、かつ又は複数の置換基、例えばヒドロキシル、アミン、チオール、カルバメート、エーテル、酸、エステル、アミド、シアノ又はウレイド基を任意に有していてもよく、好ましくはスペーサーの腕をC<sub>1-50</sub>、特にC<sub>4-20</sub>の直鎖アルキレン基から選択し、

R<sup>1</sup>はケラチン繊維と反応することが可能な有機基を表し、かつケラチンと基R<sup>1</sup>との反応によりナノ粒子の共有結合が可能な条件下で有機変性したナノ粒子がケラチン繊維に直接適用される。

【請求項5】 方法が以下を含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法

・ヒドロキシル、第1及び第2アミン、チオール、カルボン酸及びカルボン酸無水物基から選択する反応性官能基を含むフィルム形成性ポリマーをケラチン繊維に沈着させることから成る第1の過程、及び

・フィルム形成性ポリマーで被覆されたケラチン繊維に、以下の式の有機硫黄基の自己集合した単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該ナノ粒子の懸濁物を適用することから成る第2の過程：



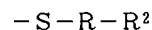
式中、Rは請求項4に記載された意味を有し、かつR<sup>1</sup>は、フィルム形成性ポリマーの反応性官能基と基R<sup>1</sup>との間の反応によりナノ粒子の共有結合が可能となる条件下で、フィルム形成性ポリマーの反応性官能基と反応することが可能な有機基を表す。

【請求項6】 R<sup>1</sup>が以下から選択する官能基を表すことを特徴とする、請求項4又は5に記載の方法：エポキ

シド、アジリジン、ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、アルキル(メタ)アクリレート、クロトン酸、ケイヒ酸及びアルキルシナメート、スチレン、ブタジエン、ビニルオキシ、ビニルケトン、アルキルマレート、マレイミド、ビニルスルホン、カルボン酸、カルボン酸クロリド、カルボン酸無水物、アルキルカルボキシレート、アセタール、ヘミアセタール、アミナル、ヘミアミナル、ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン、 $\alpha$ -ハロケトン、ラクトン、チオラクトン、イソシアナート、チオシアナート、イミン、イミド(スクシンイミド又はグルチミド)、N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、イミデート、オキサジン、オキサゾリン、オキサジニウム、オキサゾリニウム、アルキル、アリール又はアラルキルハライド、不飽和炭素環又はヘテロ環のハライド(例えばクロロトリアジン、クロロピリミジン、クロロキノキサリン又はクロロベンゾトリアゾール)、スルホニルハライド、シロキサン、シラン、ヒドラジン、フェニルグリオキサール、アルデヒド、アズラクトン、イミドエステル、チオスルフェート、ジアジリン、ピリジルチオ、第1及び第2アミン、及びフェニルアジド。

【請求項7】 反応性官能基を含むフィルム形成性ポリマーを以下から選択することを特徴とする、請求項5に記載の方法：ポリエチレンイミン、ポリリジン、ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルイミダゾール、ポリプロピレンイミン、ポリアリルアミン、キトサン、カルボキシアルキルセルロース、アミノアルキルセルロース、マレイン酸、フマル酸及び／又はイタコン酸又は無水物から誘導したポリマー、及びポリアミドアミン。

【請求項8】 有機硫黄基が以下の式に相当することを特徴とする、請求項3に記載の方法



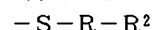
式中、

Rは請求項4に記載した意味を有し、かつR<sup>2</sup>はケラチン繊維と弱い相互作用を生じることが可能な有機基を表し、ここで基R<sup>2</sup>と毛髪表面との間の弱い相互作用によってナノ粒子の吸着が可能となる条件下で有機変性したナノ粒子の懸濁物が直接ケラチン繊維へ適用される。

【請求項9】 方法が以下を含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法

・ケラチン繊維にフィルム形成性ポリマーを沈着させることから成る第1の過程、及び

・フィルム形成性ポリマーで被覆されたケラチン繊維に、自己集合した以下の式の有機硫黄基の単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該粒子の懸濁物を適用することから成る第2の過程：



式中、

Rは請求項4に記載した意味を有し、かつR<sup>2</sup>は、基R<sup>2</sup>とフィルム形成性ポリマーとの間に弱い相互作用が生じることが可能な条件下で、フィルム形成性ポリマーと弱い相互作用を生じることが可能な有機基を表す。

【請求項10】 R<sup>2</sup>が以下から選択する化合物から誘導する基を表すことを特徴とする、請求項8又は9に記載の方法：カルボン酸及びその塩、第1、第2、第3又は4級アミン、ホスフェート、酸素含有硫黄化合物、フルレレン、カーボンナノチューブ、炭素環式又はヘテロ環式芳香族化合物、ピレン、スチルベン、フェロセン、カルバゾール、ウレイドピリミドン、メラミン、シアヌール酸、フタロヒドラジド、イソグアニン、グリコリル、ウラシル、アシルアミノピリジン、チミン、グアニン、シチジン、アデニン及びアデリン。

【請求項11】 フィルム形成性ポリマーを以下から選択することを特徴とする、請求項9に記載の方法：ポリエチレンイミン、ポリリジン、ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ヒドロキシアシルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルイミダゾール、ポリプロピレンイミン、ポリアリルアミン、キトサン、カルボキシアシルセルロース、アミノアルキルセルロース、マレイン酸、フマル酸及び／又はイタコン酸又は無水物から誘導したポリマー、及びポリアミドアミン。

【請求項12】 有機変性した金属ナノ粒子の懸濁物が化粧品として受容可能な媒体中に溶解したか又は分散した形態にある少なくとも一つのフィルム形成性ポリマーをさらに含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項13】 フィルム形成性ポリマーを以下から選択することを特徴とする、請求項10に記載の方法：ポリエチレンイミン、ポリリジン、ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ヒドロキシアシルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルイミダゾール、ポリプロピレンイミン、ポリアリルアミン、キトサン、カルボキシアシルセルロース、アミノアルキルセルロース、マレイン酸、フマル酸及び／又はイタコン酸又は無水物から誘導したポリマー、及びポリアミドアミン。

【請求項14】 有機硫黄化合物が、共に反応して、溶媒媒体が蒸発する間に、繊維の周囲に架橋した材料の層を形成することができる官能基を有することを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項15】 共に反応することができる官能基をアルコキシシラン、ハロシラン、シロキサン、チオール及びアクリル系又はビニル系二重結合から選択することを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 有機変性した金属ナノ粒子が有機ポリマーで被覆されていることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項17】 有機ポリマーが粒子の表面に吸着されていることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 有機ポリマーが共有結合を介して自己集合した有機硫黄化合物に固定されていることを特徴とする、請求項16に記載の方法。

【請求項19】 有機変性した金属ナノ粒子を形成する金属を以下から選択することを特徴とする、先の請求項1ないし18のいずれか1項に記載の使用及び方法：アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属、及びこれらの金属の合金。

【請求項20】 有機変性した金属ナノ粒子を形成する金属を以下から選択することを特徴とする、請求項19に記載の使用及び方法：アルミニウム、銅、カドミウム、セレン、銀、金、インジウム、鉄、白金、ニッケル、モリブデン、ケイ素、チタン、タングステン、アンチモン、パラジウム、亜鉛及びスズ、及びこれらの金属の合金。

【請求項21】 有機変性した金属ナノ粒子を形成する金属を以下から選択することを特徴とする、請求項20に記載の使用及び方法：金、銀、パラジウム、白金、カドミウム及びセレン、及びこれらの金属の合金。

【請求項22】 有機変性した金属ナノ粒子がコアの周囲を被覆する金属シェルを有するコア/シェル型の構造を有し、コアの材料が元素状態にある金属以外であることを特徴とする、先の請求項1ないし21のいずれか1項に記載の使用及び方法。

【請求項23】 コアを形成する材料が以下から選択する無機材料であることを特徴とする、請求項22に記載の使用及び方法：ケイ素、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウム又はセリウムのオキシド、オキシドジハイドレート、ヒドロキシド、カーボネート、スルフィド、シリケート及びホスフェート、雲母及び真珠母。

【請求項24】 コアを形成する材料が以下から選択する有機ポリマーであることを特徴とする、請求項22に記載の方法：スチレンホモポリマー及びコポリマー、ポリオルガノシロキサン、フルオロポリマー、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンオキシド)、ポリビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸及び／又はアルキル(メタ)アクリレートをベースとするホモポリマー及びコポリマー、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ(ビニルクロリド)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)、セルロースエーテル、セルロースの有機エステル、カルボキシアシルセルロース、セルローススルフェート、デキストランスルフェート及びデキストランエーテル。

【請求項25】 ナノ粒子が球形、層状、微小繊維状又は不定形であることを特徴とする、先の請求項1ないし

24のいずれか1項に記載の使用及び方法。

【請求項26】 金属ナノ粒子の平均の大きさが1nm～500nm、好ましくは1nm～100nm、特に1nm～50nmであることを特徴とする、先の請求項1ないし25のいずれか1項に記載の使用及び方法。

【請求項27】 金属ナノ粒子を可視光又はUV光を吸収するグラフト基で変性し、該グラフト基が以下から選択する有機染料の誘導体であることを特徴とする、先の請求項1ないし26のいずれか1項に記載の使用及び方法：ニトロベンゼン染料、アミノベンゼン染料、アゾ染料、ナフトキノ、ベンゾキノ又はアントラキノ染料、芳香族ジアミン型の染料、アミノフェノール、フェノール系及びナフトール系染料、ポルフィリン、例えばテトラフェニルポルフィリン及びメタロポルフィリン、フタロシアニン、カロテノイド、フラボノイド及び種々の蛍光性分子、例えばフルオレセイン、ローダミン及びクマリン。

【請求項28】 酸化染色、還元、漂白、パーマメントウェーブ処置、スタイリング又は直毛化処理のそれぞれ前又は後に、請求項3ないし27のいずれか1項に記載の染色及び／又は処置方法を行うことから成る、ヒトのケラチン繊維の前処置又は後処置方法。

【請求項29】 化粧品として受容可能な媒体中に以下を含む化粧組成物：

- ・少なくとも一つの化粧活性成分、及び
- ・請求項3ないし27に記載した有機変性した金属ナノ粒子の表面において有機硫黄化合物の自己集合した単層を有する該粒子。

【請求項30】 組成物が0.0001質量％～50質量％の、特に0.01質量％～5質量％の、理想的には0.05質量％～2質量％の有機変性した金属ナノ粒子を含むことを特徴とする、請求項29に記載の化粧組成物。

【請求項31】 化粧活性成分を以下から選択することを特徴とする、請求項29及び30のいずれかに記載の化粧組成物：ビタミン、糖類、オリゴ糖類、加水分解したかしていない、変性したかしていない多糖類、アミノ酸、オリゴペプチド、ペプチド、加水分解したかしていない、変性したかしていないタンパク質、ポリアミノ酸、酵素、分岐したかしていない脂肪酸及び脂肪アルコール、動物、植物又は無機ワックス、セラミド及びシェードセラミド、ヒドロキシ化した有機酸、UV遮蔽剤、抗酸化剤及びフリーラジカル捕捉剤、キレート化剤、抗ふけ剤、脂漏防止剤、鎮静剤、カチオン性界面活性剤、カチオン性ポリマー、両性ポリマー、任意に有機変性したシリコン、無機、植物又は動物油、ポリイソブテン及びポリ(α-オレフィン)、脂肪エステル、溶解したか又は分散した形態にあるアニオン性ポリマー、溶解したか分散した形態にあるノニオン性ポリマー、還元剤、毛髪用染料又は顔料、及びこれらの混合物。

【請求項32】 化粧活性成分が化粧組成物の全質量に対して、0.001質量％～50質量％の割合で、好ましくは0.01質量％～20質量％の割合で、特に0.1質量％～10質量％の割合で存在することを特徴とする、請求項29ないし31のいずれか1項に記載の化粧組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機変性した金属ナノ粒子の表面に有機硫黄基の自己集合した単層を有する粒子の懸濁物の、人のケラチン繊維、特に毛髪の着色及び／又は処置への使用、及びこれらの懸濁物を含む化粧組成物に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】特許出願EP 1 064 918は、透明な組成物中に懸濁した金属ナノ粒子を毛髪に適用して処置した毛髪に光沢のある外観を与えることを記載している。ナノ粒子の沈着は物理化学的な吸着過程として記載されており、この過程では残留沈着物、すなわちシャンプー処置による除去に抵抗する沈着物が得られない。

【0003】

【課題を解決するための手段】本出願人は、毛髪の表面において金属ナノ粒子の残留が増強され、その結果数回のシャンプー処置の後でもその化粧品の作用が持続されることが、EP 1 064 918に記載されたような“裸の”金属ナノ粒子ではなく、“有機変性したナノ粒子”、すなわちその表面に有機基を有するナノ粒子を使用することにより可能であることを見出した。

【0004】

【発明の実施の形態】特に、これらの有機変性したナノ粒子は最近合成され特に以下の文献に記載されている：

- ・ Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold-Nanoparticle Powders Dispersible in Water, Langmuir, 1999, 15, 1075-1082

- ・ Comparative Study of Dodecanethiol-Derivatized Silver Nanoparticles Prepared in One-Phase and Two-Phases Systems, Langmuir, 1998, 14, 226-230

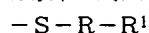
これらの文献に記載されかつ本発明で使用する金属ナノ粒子は、その表面に自己集合した単層(A. Ulman, Chem. Rev., 1997, 96, 1533の論文を参照)として一般に知られている構造を形成する有機硫黄化合物の単層を有することを特徴とする。本出願人は、このように有機化合物の単層で“被覆された”金属粒子は取扱がきわめて容易でかつ化粧組成物を製造するための種々の液状溶媒にきわめて容易に分散することを見出した。

【0005】このようにして金属ナノ粒子の表面に結合することができる有機基が多様であることから、ヒトのケラチン繊維の表面に粒子を固定する以下のようないくつかの経路を考えることができる。

- ・自己集合した層の有機基が直接ケラチン繊維に共有結合により又は吸着により固定されること、
- ・自己集合した層の有機基が直接ケラチン繊維の表面上に予め沈着したフィルム形成性ポリマーに共有結合により又は吸着により固定されること、
- ・有機変性した粒子及びフィルム形成性ポリマーの両者を含む混合物を沈着させること、この場合混合物はその場で架橋してもよい、
- ・共に反応してケラチン繊維の周囲に架橋した物質の層を形成することが可能な官能基を有するナノ粒子をケラチン繊維に沈着させること、又は
- ・自己集合した化合物の層に吸着により又は共有結合により固定した一又は複数のポリマーの層でさらに被覆した有機変性した金属粒子をケラチン繊維に沈着させること。これらの固定する経路の全ては金属粒子の表面に固定される有機基の多様性を利用している。この多様性により、種々の表面パラメーター、例えば電荷又は疎水性を変性する場合、従って化粧品質との相互反応の力を変性し、かつ特に金属粒子の沈着の残留性を増強する場合に、大きな自由度が可能となる。

【0006】従って、本発明の主題は、ヒトのケラチン繊維を染色し及び／又は処置し、さらにはケラチン繊維の光沢を改良し、ケラチン繊維の成形を容易にし、太陽光からケラチン繊維を保護し及び／又はケラチン繊維をコンディショニングするための、化粧品として受容可能な媒体中における、有機硫黄化合物の自己集合した単層を有機変性したナノ粒子の表面に有する該粒子の懸濁物の使用である。特に、毛髪に有機変性した金属ナノ粒子を固定することによっていくつかの化粧効果、例えば着色及び脂ぎっていない光沢をもたらすことができる。さらに、毛髪の表面状態（粗さ、表面荷電）を変化させることにより、スタイリング効果も期待できる。その反射特性により、金属粒子はさらに日光の有害な作用から毛髪を保護することが可能である。さらに、有機変性した金属ナノ粒子はケラチン繊維をコンディショニングすることが可能である。

【0007】本発明の主題はさらに、化粧品として受容可能な媒体中の有機硫黄化合物の自己集合した単層を粒子の表面に有する有機変性した金属ナノ粒子の懸濁物をケラチン繊維に適用することを含むヒトのケラチン繊維の染色及び／又は処置方法でもある。上記のように、有機変性した金属ナノ粒子をケラチン繊維に固定する多数の経路があり、換言すれば多数の適用方法があり、これらを以下に本発明の異なる態様として詳細に記述する。本発明の方法の第1の態様では、有機変性した金属ナノ粒子が有する官能基とケラチン繊維が有する官能基との間の共有結合により、粒子がケラチンに直接固定される。ナノ粒子の表面に固定される有機硫黄化合物の残基は以下の式に対応する

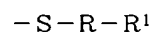


式中、Rは以下から選択するスペーサーの腕を表し：直鎖又は分岐した又は環状の、飽和又は不飽和の $C_{1-100}$ の2価の炭素をベースとする鎖、ここで鎖はヘテロ原子、例えば硫黄、酸素、窒素、ケイ素又はリンで任意に中断されていてもよく、また一又は複数の置換基、例えばヒドロキシル、アミン、チオール、カルバメート、エーテル、酸、エステル、アミド、シアノ又はウレイド基を任意に有していてもよく、 $R^1$ はケラチン繊維と反応することが可能な有機基を表し、かつケラチン、特にケラチンのアミノ酸残基の側鎖が有するヒドロキシル、第1及び第2アミン、チオール及びカルボン酸基と基 $R^1$ との反応によりナノ粒子の共有結合が可能な条件下で有機変性したナノ粒子の懸濁物がケラチン繊維に直接適用される。Rは上記したように好ましくは直鎖の $C_{1-50}$ 、特に $C_{4-20}$ アルキレン基を表す。

【0008】本発明の方法の第2の態様において、粒子は共有結合を介して固定されるが、第1の態様とは異なり、ケラチンに直接ではなく、粒子を結合する“プライマー”として作用するフィルム形成性ポリマーであって繊維に前もって沈着したポリマーに固定される。この態様では、本方法は少なくとも以下の二つの過程を含む：

- ・ヒドロキシル、第1及び第2アミン、チオール、カルボン酸及びカルボン酸無水物基から選択する反応性官能基を含むフィルム形成性ポリマーをケラチン繊維に沈着させることから成る第1の過程、及び

- ・フィルム形成性ポリマーで被覆されたケラチン繊維に、以下の式の有機硫黄基の自己集合した単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該ナノ粒子の懸濁物を適用することから成る第2の過程：



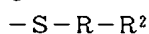
式中、Rは上記の意味及び好ましい意味を有し、 $R^1$ は、フィルム形成性ポリマーの官能基と基 $R^1$ との間の反応によりナノ粒子の共有結合が可能となる条件下で、フィルム形成性ポリマーの反応性ヒドロキシル、第1及び第2アミン、チオール、カルボン酸及びカルボン酸無水物基と反応することが可能な有機基を表す。

【0009】毛髪に予め沈着したフィルム形成性ポリマー又はケラチンの反応性水素含有官能基と反応することが可能な有機基は多数存在する。共有結合を生成するためのこれらの官能基及びその反応機構（置換、二重結合又は三重結合への付加、開環等）は当業者に公知であり、当業者はさらに共有結合を生成するのに適した反応条件（温度、pH、照射の適用、化学的又は生物学的共反応試薬又は触媒）を選択することができる。挙げることができる基 $R^1$ の例は以下を含む：エポキシド、アジリジン、ビニル、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸、アルキル（メタ）アクリレート、クロトン酸、ケイヒ酸及びアルキルシナメート、スチレン、ブタジエン、ビニルオキシ、ビニルケトン、アルキルマレート、

マレイミド、ビニルスルホン、カルボン酸、カルボン酸クロリド、カルボン酸無水物、アルキルカルボキシレート、アセタール、ヘミアセタール、アミナル、ヘミアミナル、ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン、 $\alpha$ -ハロゲンケトン、ラクトン、チオラクトン、イソシアナート、チオシアナート、イミン、イミド（スクシンイミド又はグルチミド）、N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、イミデート、オキサジン、オキサゾリン、オキサジニウム、オキサゾリニウム、アルキル、アリール又はアラキルハライド、不飽和炭素環又はヘテロ環のハライド（例えばクロロトリアジン、クロロピリミジン、クロロキノキサリン又はクロロベンゾトリアゾール）、スルホニルハライド、シロキサン、シラン、ヒドラジン、フェニルグリオキサル、アルデヒド、アズラクトン、イミドエステル、チオスルフェート、ジアジリン、ピリジルチオ、第1及び第2アミン、及びフェニルアジド。

【0010】反応性官能基を含む予め沈着したフィルム形成性ポリマーを例えば以下から選択することができる：ポリエチレンイミン、ポリリジン、ポリビニルアルコール、ポリ（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）、ヒドロキシアリルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルイミダゾール、ポリプロピレンイミン、ポリアリルアミン、キトサン、カルボキシアリルセルロース、アミノアルキルセルロース、マレイン酸、フマル酸及び／又はイタコン酸又は無水物から誘導したポリマー、及びポリアミドアミン。これらのポリマーのうち特に好ましいものは、全体としてアニオン性電荷を有しているケラチン物質に対する優れた親和性を考慮すると、カチオン性ポリマー、例えばポリエチレンイミン及びポリリジンである。上記の本発明の方法の第2の態様においては、上記の官能基について、当然のことながら自己集合した層の有機硫黄化合物によってではなく予め沈着したフィルム形成性ポリマーによって生じる $R^1$ を考えることができ、従って $R^1$ はポリマーの官能基と反応することができる官能基を表すことが理解できる。

【0011】本発明の第3及び第4の態様において、金属粒子は共有結合を介してではなく物理化学的な吸着を介してケラチン物質に固定される。吸着は50 kJ/molより小さい結合エネルギーを含む“弱い”相互作用に帰因する現象であると定義されている。結合力は例えばイオン性相互作用、ファンデルワールス力、疎水性相互作用及び水素結合を含む。具体的には、本発明の方法の第3の態様においては、有機硫黄基は以下の式に対応する：

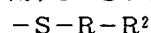


式中、Rは上記と同じ意味及び好ましい意味を有し、 $R^2$ はケラチン繊維と弱い相互作用を生じることが可能な有機基を表し、ここで $R^2$ と毛髪表面との間の弱い相互作用によってナノ粒子の吸着が可能となる条件下で有機変性したナノ粒子の懸濁物が直接ケラチン繊維へ適

用される。

【0012】いうまでもなく、共有結合を介する固定化（態様1及び2）からの類推によって、基 $R^2$ を介する粒子の吸着は毛髪のケラチンに対して直接生じるのではなく、毛髪に予め沈着したポリマーに対して生じることを理解することができる。従って、ケラチン繊維を染色し及び／又は処置する第4の方法は以下の過程を含む：

- ・ケラチン繊維にフィルム形成性ポリマーを沈着させることから成る第1の過程、及び
- ・フィルム形成性ポリマーで被覆されたケラチン繊維に、自己集合した以下の式の有機硫黄基の単層を有機変性した金属ナノ粒子の表面に有する該粒子の懸濁物を適用することから成る第2の過程：



式中、R及び $R^2$ は、基 $R^2$ と予め沈着させたフィルム形成性ポリマーの間に弱い相互作用が生じる条件下で、上記と同じ意味を有する。

【0013】非常に多数のフィルム形成性ポリマー及び該フィルム形成性ポリマーと弱い相互作用を生じることができる基 $R^2$ を想起することができる。挙げることができる基 $R^2$ の例は以下から選択する化合物から誘導した基を含む：カルボン酸及びその塩、第1、第2、第3又は4級アミン、ホスフェート、酸素含有硫黄化合物、例えばスルホン、スルホン酸、スルホキッド及びスルフェート、フルレレン、カーボンナノチューブ、炭素環式又はヘテロ環式芳香族化合物、ピレン、スチルベン、フェロセン、カルバゾール、ウレイドピリミドン、メラミン、シアヌール酸、フタロヒドラジド、イソグアニン、グリコルリル、ウラシル、アシルアミノピリジン、チミン、グアニン、シチジン、アデニン及びアテリン。本方法で適用することができるフィルム形成性ポリマーは上記したのと同じものである。

【0014】本発明の方法の第4の態様はさらに、特に生化学の分野で“親和性”結合として知られている特定の結合方法も含む。この方法はリガンドと生物学的なりセプターとの間のほぼ特異的で可逆的な相互作用である。挙げることができるこれらのリガンドーリセプターの組合せの例は以下を含む：ビオチン／アビジン、抗体／抗原、レクチン／オリゴ糖、DNAの相補的なストランド。上記の態様に適用した場合、組合せの一方、すなわちリガンド又はリセプターのいずれかはポリマーが有し、かつ他方は金属粒子の表面における自己集合した有機硫黄化合物が有する基 $R^2$ に対応する。本発明の方法の第5の態様において、有機硫黄化合物の自己集合した単層で被覆した金属粒子を、フィルム形成性ポリマーと同時にケラチン繊維に沈着させる。懸濁媒体を蒸発させた後、乾燥したフィルムはポリマーフィルムに取り込まれかつそれに保持された有機変性したナノ粒子を含む。この態様では、従って、有機変性した金属ナノ粒子の懸濁物はさらに、化粧品として受容可能な媒体中に溶

解し又は分散した形態の少なくとも一つのフィルム形成性ポリマーを含む。適切なポリマーは上記の第4の方法で挙げたものと同一である。これらは好ましくは全体としてカチオン性の電荷を有し、このことがケラチンに対する良好な親和性を与える。

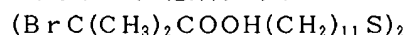
【0015】この態様の特定の変形を想起することができ、そこでは沈着の後その場でポリマーが有する反応性の官能基、例えば二重結合により、又は出発原料の懸濁物中に存在するか又は後から適用した適切な架橋剤によりフィルム形成性ポリマーを架橋する。有機変性した金属ナノ粒子を含むこのような架橋したポリマーの被覆は、毛髪洗浄による除去に対して特に良好な抵抗性を示す。有機変性した金属ナノ粒子を含む残留性の架橋した被覆を形成する他の可能性は、粒子の表面において単層へ自己集合した有機硫黄化合物が有する反応性官能基の反応によって粒子間で共有結合を形成することが可能なナノ粒子を使用することから成る。

【0016】本発明の方法の第6の態様においては、従って、有機硫黄化合物は、共に反応して、溶媒媒体が蒸発する間に、繊維の周囲に架橋した材料の層を形成することができる官能基を有する。挙げることができるこれらの官能基の例は反応性シラン、例えばハロシラン又はアルコキシシラン、シロキサン、チオール、又は適切な開始剤の存在下に重合可能なアクリル系又はビニル系二重結合を含む。得られた沈着物は水不溶性であり、シャンプー処理に対して良好な耐性を示し、このことにより本沈着物によって得られる化粧効果の良好な持続性が確実になる。

【0017】本発明の方法の第7の態様は、有機硫黄化合物の自己集合した単層で有機変性した金属ナノ粒子であって、さらに一又は複数の同一又は異なる有機ポリマーで被覆した粒子を毛髪に適用することから成る。ポリマーは有機変性したナノ粒子の表面に単吸着させるか、又は自己集合した有機硫黄化合物に共有結合を介して固定させることができる。有機ポリマーの共有結合を介する固定は本方法の第2の態様について記載したのと同様な方法で得ることができ、すなわち、粒子が有する基 $R^1$ とポリマーが有する反応性官能基との間の反応によって得ることができる。エポキシド基又はアクリル系二重結合、好ましくはアクリル系二重結合を有する有機変性した金属粒子を、一又は複数のビニル系又はアクリル系モノマー又はエポキシド型のモノマーとフリーラジカル共重合することも考えられる。有機変性したナノ粒子は重合反応のフリーラジカル開始剤としても機能することができ、このようにして粒子は高分子鎖に取り込まれる。

【0018】これらの重合を行う種々の重合方法は当業者に知られており、これらの方法の好ましい例として、Angew. Chem., Int. Ed., 2001, 40, 12510-12512に掲載された論文“Controlled Synthesis of Crosslinked

Ultrathin Polymer Films byUsing Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization”に記載された原子転移ラジカル重合(ATRP)を簡単に挙げることができる。この論文に記載された封入を、自己集合した単層(SAM)を形成するジスルフィドで開始したフリーラジカル重合によって得ることができる。この方法によって、金属コア/有機シェル型の構造を有する製品を得ることができる。シェルの厚さは一般的に2nm~300nmの間である。自己集合した単層を形成することができる好ましいジスルフィドフリーラジカル開始剤として、以下の式の化合物を挙げることができ：



かつ、好ましいモノマーとしてエチレングリコールジメタクリレートを挙げることができる。金又は銀のナノ粒子を使用することが好ましい。

【0019】本発明では“金属”という用語を、以下を意味する有機変性したナノ粒子を記述するために使用する：

- ・元素状態にある一又は複数の金属100%より成るナノ粒子、又は

- ・元素状態にある一又は複数の金属100%より成る表面層(シェル)、及びシェルで被覆した異なる材料から成るコア又は芯を含むナノ粒子。このようなコア/シェル構造を有するナノ粒子はさらに詳細に以下に記載されている。有機変性した金属ナノ粒子を形成する金属を好ましくは以下から選択する：アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属及び希土類金属、及びこれらの金属の合金。以下を使用することが特に好ましい：アルミニウム、銅、カドミウム、セレン、銀、金、インジウム、鉄、白金、ニッケル、モリブデン、ケイ素、チタン、タングステン、アンチモン、パラジウム、亜鉛及びスズ、及びこれらの金属の合金、及びこれらのうち最も好ましいのは金、銀、パラジウム、白金、カドミウム及びセレン、及びこれらの金属の合金である。

【0020】本発明で使用する有機変性した金属ナノ粒子を特に以下の二つの合成法によって製造することができる：

方法1：一又は複数の一般式 $R^1-R-SH$ のチオール化合物を直接水性媒体又は有機媒体の懸濁液又は溶液中の金属塩、例えば $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 又は $AgNO_3$ に直接加え、次いで還元剤、例えばナトリウムボロヒドリド、ナトリウムチオスルフェート又はトリナトリウムシトレートを追加して金属塩を還元する。この方法は例えば“Synthesis and Characterization of Carboxylate-Modified Gold Nanoparticle Powders in Water”と題する論文Langmuir, 1999, 15, 1075-1082に記載されている。

方法2：金属ナノ粒子の懸濁物を、チオレート及び/又はチオール及び/又はジスルフィド及び/又はチオエーテル及び/又はキサンテート及び/又はチオカルバメー



ト及び／又はチオスルフェート及び／又はチオラク톤の溶液中でインキュベートして、ナノ粒子の表面でチオール誘導体の化学吸着を生じることによって単層を形成する。

【0021】次いでチオール化合物の単層を以下によって変性する：

- ・新たなチオール誘導体により異なる組成の新たな単層を形成する交換反応、
- ・自己集合した単層を形成している吸着したチオール化合物の末端に存在する化学官能基を使用する重合反応、
- ・求核的及び求電子置換反応、
- ・フリーラジカル置換反応、
- ・炭素-炭素又は炭素-ヘテロ原子多重結合に対する付加反応、
- ・脱離反応、
- ・酸化反応。

自己集合した単層の化学構造に対するこれらの変性の例は、例えばR. Murray, Acc. Chem. Res., 2000, 33, pp. 27-36に記載されている。

【0022】先に示したように、本発明で使用する金属ナノ粒子はコア／シェル型の複合ナノ粒子も含み、これは元素状態にある金属以外の材料より成るコアの周囲を被覆する金属シェルより成る。これらのナノ粒子のコアは無機又は有機材料から成ることができる。無機材料の場合、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウム又はセリウムのオキシド、オキシジハイドレート、ヒドロキシド、カーボネート、スルフィド、シリケート及びホスフェート、雲母及び真珠母から選択することが望ましい。有機材料の場合、以下から選択する有機ポリマーであることが好ましい：スチレンホモポリマー及びコポリマー、ポリオルガノシロキサン、フルオロポリマー、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー、ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンオキシド）、ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリル酸及び／又はアルキル（メタ）アクリレートベースとするホモポリマー及びコポリマー、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ（ビニルクロリド）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリ（1-ブテン）、セルロースエーテル、セルロースの有機エステル、カルボキシアルキルセルロース、セルローススルフェート、デキストランスルフェート及びデキストランエーテル。

【0023】金属ナノ粒子のコアを形成するこれらの有機ポリマーを、ポリマーの機能に従って選択する適切な架橋剤を使用して架橋することができる。挙げることができるこれらの架橋剤の例は以下を含む：ジビニルベンゼン、グルタルアルデヒド、1, 4-ビス（アシロイル）ピペラジン、カルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミド、ジビニルスルホン、ジチオビス（スクシンイミジル）プロピオネート及びN-スクシンイミジル-

3-（2-ビリジリジチオ）プロピオネート。ケラチン繊維を着色し及び／又は処置するための本発明に従って使用する有機変性した金属ナノ粒子は本質的に着色特性を有しており、この特性は自己集合した単層を形成する有機硫黄化合物及び金属の性質によるのみではなく、粒子の大きさにもよっている。これらの着色特性を、公知の有機染料から誘導する可視光又は紫外光を吸収するグラフト基によって変性することができる。これらのノニオン性、カチオン性、アニオン性又は両性有機染料を例えば以下から選択する：ニトロベンゼン染料、アミノベンゼン染料、アゾ染料、ナフトキノ、ベンゾキノ又はアントラキノ染料、芳香族ジアミン型の染料、アミノフェノール、フェノール系及びナフトール系染料、ボルフィリン、例えばテトラフェニルボルフィリン及びメタロボルフィリン、フタロシアニン、カロテノイド、フラボノイド及び種々の蛍光性分子、例えばフルオレセイン、ローダミン及びクマリン。

【0024】本発明の方法の種々の態様に従う有機変性した金属ナノ粒子を固定することによって特定の色及び／又は特定の化粧効果をヒトのケラチン繊維に提供する可能性は、公知の毛髪の化粧処置、例えば毛髪のパーマメントウェーブ再成形処置、酸化染色及び漂白と組み合わせた場合に特に有利であることが分かった。従って、公知の処置過程における種々の段階の前又は後に本発明の過程を行うことによってこれらの処置の効率を改良し又は特定の化粧効果をもたらすことができ、本発明の過程はこれらの処置から生じた望ましいか又は望ましくない化学的及び／又は物理的変性に特に適合している。従って、本発明の主題はヒトのケラチン繊維の前処理過程又は後処理過程でもあり、この過程はケラチン繊維の酸化染色、還元、漂白、パーマメントウェーブ処置、スタイリング又は直毛化処理の前又は後に本発明に従う過程を行うことから成る。

【0025】本発明の主題はさらに、化粧品として受容可能な媒体中に以下を含む化粧組成物でもある：

- ・少なくとも一つの化粧活性成分、及び
- ・上記の有機変性した金属ナノ粒子の表面において有機硫黄化合物の自己集合した単層を有する該粒子。

本発明の化粧組成物は好ましくは0.0001質量%～50質量%の、特に0.01質量%～5質量%の、理想的には0.05質量%～2質量%の有機変性した金属ナノ粒子を含む。本発明の化粧組成物に存在する化粧活性成分を例えば以下から選択する：ビタミン、糖類、オリゴ糖類、加水分解したかしていない、変性したかしていない多糖類、アミノ酸、オリゴペプチド、ペプチド、加水分解したかしていない、変性したかしていないタンパク質、ポリアミノ酸、酵素、分岐したかしていない脂肪酸及び脂肪アルコール、動物、植物又は無機ワックス、セラミド及びシュードセラミド、ヒドロキシル化した有機酸、UV遮蔽剤、抗酸化剤及びフリーラジカル捕捉

剤、キレート化剤、抗ふけ剤、脂漏防止剤、鎮静剤、カチオン性界面活性剤、カチオン性ポリマー、両性ポリマー、任意に有機変性したシリコン、無機、植物又は動物油、ポリイソブテン及びポリ(α-オレフィン)、脂肪エステル、溶解したか又は分散した形態にあるアニオン性ポリマー、溶解したか分散した形態にあるノニオン性ポリマー、還元剤、毛髪用染料又は顔料、及びこれらの混合物。化粧活性成分は好ましくは、化粧組成物の全質量に対して、0.001質量%～50質量%、特に0.01質量%～20質量%、理想的には0.1質量%～10質量%の割合で存在する。

【0026】化粧品として受容可能な媒体は水及び／又は一又は複数の化粧品として受容可能な以下のような有機溶媒を含むことができる：低級アルコール、例えばエタノール、C<sub>5-20</sub> アルカン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメトキシエタン、ポリオール、ポリオールエーテル、ジエトキシエタン及び揮発性シリコン。本発明の化粧組成物は、セラチン繊維に十分量のナノ粒子を均一に適用できる全ての形態にあることができる。これらは、リンスするかリンスしない組成物、特にローション、エアゾールスプレー、ムース、ジェル、シャンプー又はコンディショナーであることができる。いうまでもなく、化粧品として受容可能な媒体、一又は複数の化粧活性成分及び有機変性した金属ナノ粒子に加えて、化粧組成物は例えば以下から選択する一又は複数の配合添加物を含むことができる：増粘剤、pH調整剤及び固定剤、保存剤、消泡剤、芳香剤及び非カチオン性界面活性剤。組成物がエアゾールの形態にある場合、当然のことながらそれは一又は複数の噴射剤、例えば空気、二酸化炭素、窒素、ジメチルエーテル及び任意にハロゲン化した炭化水素をさらに含む。本発明を以下に例として示す。

#### 【0027】

##### 【実施例】例1

カルボキシル官能基を含む化合物の自己集合した単層で被覆した金ナノ粒子の合成

5% (4gの水中の196mg) のHAuCl<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O (アルドリッチ (Aldrich) 製) を含む水溶液を製造する。187mg (1.25mmol) のメルカプトコハク酸 (アルドリッチ) を100mlのメタノールに溶解してメルカプトコハク酸のアルコール溶液を製造する。磁気攪拌機を使用して激しく攪拌しながら室温で二つの溶液を混合する。次いで189mgのナトリウムボロヒドリド (アルドリッチ) を25mlの水に溶解させる。この溶液を上記の混合物へ5ml/分の速度でゆっくり添加する。次いで攪拌を室温で1時間続ける。こうして得られた懸濁物を9840×gで5分間遠心する。上澄を捨て、ペレットを100mlの80/20メタノール/水混合物に取る。懸濁物をプローブから放出される超音波に5分間曝す。80/20メタノール/水混合物で遠心/再懸濁

のサイクルを2回繰り返し、次いで3回目を純粋エタノールで行う。固形物(ペレット)を最後に100mlのエタノールに取り、35℃の温度及び20mbarの減圧下に回転蒸発器を使用して真空中に蒸発させる。こうして微細に分散した茶色の粉末が得られる。カルボキシル化した金属ナノ粒子は水又は水/アルコール混合物に分散可能であり、茶色/黒色のコロイド状溶液を与える。

【0028】ESCA (化学分析用の元素分光分析) による定量元素分析

上記で製造したカルボキシル化した金属ナノ粒子の10mgを10%のアルコール性溶液3mlに分散させ、200μlのこの分散物を表面積が1cm<sup>2</sup>であるケイ素の結晶上に置く。溶媒を蒸発させた後、試料をVG ESCALAB MkI I分析機で分析する。20eVの定常エネルギーにおいて、Au 4f<sup>7/2</sup>、C 1s、O 1s及びS 2sに対応するピークでスキャンが得られる。元素分析から以下の種々の元素に対する以下の含量(原子%)が明らかになる：

Au : 2.41% ; O : 16.84% ; C : 79.82% ; S : 0.77% 及び Na : 0.16。

従って、これらの結果から、分析したナノ粒子中に金、硫黄及び炭素が予測したように存在することが確認される。

透過電子顕微鏡 (TEM) による粒径の決定

超音波による攪拌で10%アルコール溶液中に有機変性した金属ナノ粒子を分散させる。この溶液の1滴を炭素グリル上の置く。解像度が0.16nmのJeol 4000 EX (I) 高解像度電子顕微鏡で400kVにおいてナノ粒子を観察する。倍率400,000倍で観察したいいくつかの領域は、粒径が1.25～6.35nmであり、平均粒径が3.75nmであることを示す。

【0029】例2

カルボキシル化したナノ粒子のセラチン繊維への直接結合

85mgの複数の灰色毛髪(長さ200μm)を1.5mlのエッペンドルフ管中の1mlのシャンプーで洗浄する。遠心後、上澄を除き、毛髪のペレットを1mlの蒸留水で2回リンスする。例1で製造したカルボキシル化したナノ粒子の水性懸濁液1ml (5.2mg/ml) を次いで加えて混合物を室温で1時間攪拌する。遠心後、上澄を除き、1mlのシャンプー溶液で3回リンスを行い、次いで蒸留水でさらに3回処理する。次いで毛髪を45℃で12時間乾燥する。このように処置した複数の毛髪は顕著な黒色を有しておりこの色はシャンプー処置に関して残留性である。ナノ粒子の大きさが非常に小さいと走査電子顕微鏡 (SEM) で検出することができないので、沈着物をまずシグマ (Sigma) 社がSilver Enhancer SE-100の名称で市販する溶液で処理し、これによって粒子の表面に銀がさらに沈着して粒径を増加させることができる。走査電子顕微鏡及びEDX分析は複数の毛髪の表面

に金のナノ粒子が存在することを明確に示す。

### 【0030】例3

ポリエチレンジアミンで被覆したケラチン繊維への吸着によるカルボキシル化したナノ粒子の固定

85mgの複数の灰色毛髪（長さ200μm）を1.5mlのエッペンドルフ管中の1mlのシャンプーで洗浄する。遠心後、上澄を除き、毛髪のペレットを1mlの蒸留水で2回リンスする。次いで毛髪を5%ポリエチレンジアミン（バイエル（Bayer）社がLUPAZOL（登録商標）の名称で市販するもの）を含む1mlの水溶液の存在下に室温で1時間インキュベートする。このインキュベーションの終わりに、混合物を遠心し、上澄を捨て、1mlの蒸留水で2回リンスを行う。例1で製造したカルボキシル化したナノ粒子の水懸濁物1ml（5.2mg/ml）を次いで毛髪のペレットに加え、混合物を室温で4時間攪拌する。遠心後、上澄を捨て1mlのシャンプー溶液でリンスを3回行い、次いで蒸留水でさらに3回処理する。次いで毛髪を45℃で12時間乾燥する。このように処置した複数の毛髪は顕著な黒色を有しておりこの色はシャンプー処置に関して残留性である。Silver Enhancer SE-100（Sigma）の溶液による処理の後の走査電子顕微鏡及びEDX分析により、毛髪の表面に金のナノ粒子の存在が確認される。

### 【0031】例4

ポリエチレンジアミンで被覆したケラチン繊維への化学グラフト化によるカルボキシル化したナノ粒子の固定

85mgの複数の灰色毛髪（長さ200μm）を1.5mlのエッペンドルフ管中の1mlのシャンプーで洗浄する。遠心後、上澄を除き、毛髪のペレットを1mlの蒸留水で2回リンスする。次いで毛髪を5%ポリエチレンジアミン（バイエル（Bayer）社がLUPAZOL（登録商標）の名称で市販するもの）を含む1mlの水溶液の存在下に室温で1時間インキュベートする。このインキュベーションの終わりに、混合物を遠心し、上澄を捨て、1mlの蒸留水で2回リンスを行う。28mgの1-エチル-3-（3-ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド（EDC）及び20mgのN-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）を、pH4.7、0.1M MES緩衝液中のカルボキシル化した金ナノ粒子の水懸濁物1ml（5.5mg/ml）に添加する。溶液を1分間室温で攪拌し、次いでリンスした毛髪ペレットへ加える。得られた懸濁物を室温で4時間攪拌し、遠心し、上澄を捨て、1mlのシャンプー溶液でリンスを3回行い、次いで蒸留水でさらに3回処理する。次いで毛髪を45℃で12時間乾燥する。このように処置した複数の毛髪は顕著な黒色を有しておりこの色はシャンプー処置に関して残留性である。Silver Enhancer SE-100（Sigma）の溶液による処理の後の走査電子顕微鏡及びEDX分析により毛髪を分析する。

フロントページの続き

(72)発明者 リヴォレイユ オード  
フランス 75006 パリ リュー ドラゴ  
ン 16

(72)発明者 ジロー フランク  
フランス 92110 クリーシー リュー  
マルティソー 15

Fターム(参考) 4C083 AB211 AB221 AB231 AB241  
BB23 BB26 BB60 CC36 EE01  
EE06 EE07 EE26 EE28 EE29